



(11) **EP 1 982 965 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
22.10.2008 Patentblatt 2008/43

(51) Int Cl.:
C04B 35/043 ^(2006.01) **C04B 35/047** ^(2006.01)
C04B 35/12 ^(2006.01) **C04B 35/482** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08010086.0**

(22) Anmeldetag: **10.05.2006**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK YU

(30) Priorität: **30.05.2005 AT 3532005**

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en) nach Art. 76 EPÜ:
06753542.7 / 1 888 484

(71) Anmelder: **Refractory Intellectual Property GmbH & Co. KG**
1100 Wien (AT)

(72) Erfinder: **Treimer, Robert**
8700 Leoben (AT)

(74) Vertreter: **Becker, Thomas et al**
Patentanwälte
Becker & Kollegen
Turmstrasse 22
40878 Ratingen (DE)

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 03-06-2008 als Teilanmeldung zu der unter INID-Code 62 erwähnten Anmeldung eingereicht worden.

(54) **Feuerfestes keramisches Produkt**

(57) Die Erfindung betrifft ein feuerfestes keramisches Produkt, das

a) ≥ 93 Masse-% mindestens einer refraktären Grundkomponente und

b) ≤ 7 Masse-% mindestens einer korrosionshemmenden Komponente aus der Gruppe:

b1) Verbindungen von Übergangsmetallen untereinander

der

b2) oxidische Verbindungen von Übergangsmetallen

b3) Verbindungen der Übergangsmetalle mit Ca, Ba, Sr

enthält.

EP 1 982 965 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein feuerfestes keramisches Produkt, insbesondere einen feuerfesten keramischen Formkörper.

[0002] Feuerfeste keramische Produkte, und zwar sowohl Massen als auch Formteile, finden zur Auskleidung metallurgischer Schmelzgefäße ebenso Anwendung wie zur Verwendung als Funktionalteile, insbesondere im Rahmen sekundärmetallurgischer Verfahren.

[0003] Dies gilt sowohl für Anwendungen in der Eisenmetall-Industrie wie für Anwendungen in der Nichteisenmetall-Industrie.

[0004] Das feuerfeste Material kommt nicht nur mit den metallurgischen Schmelzen, sondern auch mit korrespondierenden Schlacken in Berührung. Insoweit unterliegt das Feuerfestmaterial einem erheblichen chemischen/metallurgischen Korrosionsangriff.

[0005] Unter den bekannten basischen und nicht-basischen Werkstoffsorten zeigen bisher MgCr-Produkte mit Cr_2O_3 als schützendem Oxid den besten Korrosionsschutz gegenüber einem Angriff von insbesondere sauren, eisen-silikatischen - und/oder kupferhaltigen Schlacken. Diese Werkstoffsorten haben jedoch aufgrund der Anwesenheit von Chromoxid den Nachteil, dass es zur Freisetzung von toxischem Cr^{6+} kommen kann.

[0006] Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, die Korrosionsbeständigkeit feuerfester keramischer Produkte auf anderem Wege zu verbessern.

[0007] In diesem Zusammenhang ist die Verwendung so genannter "Korrosionsinhibitoren" bekannt. Es handelt sich hierbei um Zusatzmittel, die dem Versatz zugemischt werden, mit deren Hilfe die Korrosion des fertigen Produktes herabgesetzt werden soll.

[0008] Der Erfindung liegt insofern die Aufgabe zugrunde, eine Möglichkeit aufzuzeigen, das Korrosionsverhalten feuerfester keramischer Produkte im Hochtemperatur-Anwendungsbereich ($> 1.200^\circ$ Celsius, insbesondere $> 1.500^\circ$ Celsius) zu verbessern, und zwar ohne gleichzeitig umweltgefährdende Substanzen bei der Anwendung freizusetzen.

[0009] In umfangreichen Versuchen wurde festgestellt, dass es andere Gruppen von Elementen beziehungsweise Verbindungen als Alternative zum Chromoxid gibt, die nicht toxisch sind und die Korrosionsneigung eines zugehörigen gebrannten fertigen Produktes drastisch herabsetzen, und zwar ohne negative Auswirkungen auf das mechanische Verhalten der Produkte und ohne negative Auswirkungen auf die Temperaturbeständigkeit und Temperaturwechselbeständigkeit.

[0010] Diese Gruppen werden im weitesten Sinne definiert durch die Elemente der Übergangsmetalle (gemäß Definition IUPAC, Römpf "Chemielexikon" 9. Auflage, ISBN 3-13-735109-X, Seite 4787 ff.) und deren Verbindungen.

[0011] Dazu gehören Verbindungen der Übergangsmetalle untereinander wie Yttriumwolframat, Wolframit (Fe, Mn) WO_4 oder Columbit $[(\text{Fe, Mn})(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6]$.

[0012] Dazu gehören ferner solche nicht oxidische Verbindungen von Übergangsmetallen, die nicht schon in der vorstehenden Gruppe erfasst sind, wie Molybdändisilicid (MoSi_2), Mo_5Si_3 und FeMo .

[0013] Insbesondere wurden bei Verbindungen der Übergangsmetalle mit Erdalkalielelementen korrosionshemmende Eigenschaften beobachtet.

[0014] Die genannten korrosionshemmenden Substanzen bilden sich beim Brand (siehe nachstehende Ausführungen zur Auswahl eines Rohstoffversatzes) oder werden dem fertigen Produkt zugesetzt, zum Beispiel mittels Vakuumbehandlung infiltriert. Sie lagern sich vorteilhaft in den Zwickeln (Hohlräumen) zwischen den Körnern des feuerfesten Materials (der refraktären Grundkomponente) an und tragen zur Verringerung des korrosiven Schlackenangriffs bei (insbesondere bei den genannten sauren Schlacken). Bei der Bindung von hydratationsempfindlichem Ca mit einem Übergangsmetall wird gleichzeitig die Hydratationsneigung herabgesetzt. Dies gilt auch für ungetränkte Produkte.

[0015] In ihrer allgemeinsten Ausführungsform umfasst die Erfindung ein feuerfestes keramisches Produkt, das

- a) ≥ 93 Masse-% mindestens einer refraktären Grundkomponente und
- b) ≤ 7 Masse-% mindestens einer korrosionshemmenden Komponente aus der Gruppe:

- b1) Übergangsmetalle
- b2) Verbindungen von Übergangsmetallen untereinander
- b3) nicht oxidische Verbindungen von Übergangsmetallen
- b4) oxidische Verbindungen von Übergangsmetallen
- b5) Verbindungen der Übergangsmetalle mit Ca, Ba, Sr

enthält.

[0016] Dabei können eine oder mehrere der Gruppenmitglieder b1 bis b5 ausgeschlossen werden.

[0017] Verschiedene Weiterbildungen ergeben sich aus den Merkmalen der Unteransprüche und den sonstigen Beschreibungsunterlagen.

[0018] Der Rohstoffversatz ist entsprechend einzustellen, sofern die korrosionshemmenden Komponenten nicht erst durch Tränkung des fertigen gebrannten Produktes eingebracht werden. Der Versatz enthält also entsprechende Zusatzmittel.

[0019] Zu dieser Gruppe von Zusatzmitteln gehören beispielsweise metallisches Molybdän, Molybdän-Verbindungen, metallisches Wolfram und Wolfram-Verbindungen.

[0020] Sowohl Molybdän als auch Wolfram weisen Ähnlichkeiten mit Chrom auf, sind jedoch beide nicht toxisch. Beide sind mit anderen Metallen, wie Aluminium, Blei, Eisen, Nickel, Mangan oder Chrom leicht legierbar.

Neben diesen Legierungen sind andere Molybdän- und Wolframverbindungen für die Verwendung als Zusatzmittel geeignet, beispielsweise MoSi_2 , Mo_5Si_3 , FeMo , WO_3 , WSi_2 oder Niob- und Tantal-Verbindungen.

[0021] Ebenso ist es möglich, weitere Komponenten dem Versatz zuzumischen, beispielsweise ein Bindemittel oder Antioxidantien.

[0022] Die Erfindung schließt keramisch gebundene feuerfeste Produkte ebenso ein wie chemisch gebundene Produkte. Die feuerfesten keramischen Produkte können monolithische Massen, Mörtel oder dergleichen sein. Insbesondere bezieht sich die Erfindung aber auf die Herstellung feuerfester keramischer Formteile, beispielsweise in Form von Steinen, Platten, Hülsen oder dergleichen.

[0023] Soweit Massen angesprochen sind schließt dies auch hydraulisch gebundene Massen ein.

[0024] Die refraktäre Grundkomponente kann mindestens eine basische Grundkomponente sein, beispielsweise aus der Gruppe: Sintermagnesia, Schmelzmagnesia, Magnesia-Chromit, XY_2O_4 -Spinell (mit $X = \text{Mg}$, Fe , Mn , Zn und $Y = \text{Al}$, Fe , Cr), Dolomitsinter etc.

[0025] Eine geeignete Grundkomponente kann zumindest anteilig auch eine nicht-basische Grundkomponente sein, beispielsweise aus der Gruppe: Tonerde, Korund, ZrO_2 , Zirkonsilikat ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$), Mullit, TiO_2 .

[0026] Ein entsprechender Versatz kann in üblicher Weise aufbereitet werden, beispielsweise durch Vermischen der refraktären Grundkomponente mit einem Bindemittel, anschließender Formgebung (zum Beispiel durch Pressen) und Brand zur Sinterung, insbesondere bei Temperaturen $> 1.200^\circ \text{C}$, aber auch bei Temperaturen $> 1.500^\circ \text{C}$.

[0027] Das korrosionshemmende Zusatzmittel wird am besten als fein gemahlenes Pulver ($d_{50} \leq 150 \mu\text{m}$, insbesondere $\leq 100 \mu\text{m}$) eingebracht.

[0028] Die Zusatzmittel können als Primärrohstoffe eingesetzt werden. Es ist aber ebenso möglich, Recyclingmaterialien zu verwenden. Molybdän-hältige Zusatzmittel der genannten Art lassen sich zum Beispiel aus abgebrannten Heizelementen durch entsprechende Vermahlung bereitstellen. Derartige Heizelemente bestehen beispielsweise aus Molybdän-Disilizid (MoSi_2), teilweise auch in Kombination mit Wolfram-Verbindungen. Damit steht ein preiswertes Abfallprodukt als Rohstoff für die erfindungsgemäße Verwendung zur Verfügung.

[0029] Im Übrigen bilden sich die genannten korrosionshemmenden Verbindungen wie Ca-Molybdat oder Wolframat während des Brandes der Produkte, wobei zum Beispiel vorteilhaft Calcium gebunden wird. Dabei sinkt die Hydratationsanfälligkeit des fertigen Produktes.

[0030] Die Erfindung wird nachstehend anhand verschiedener Ausführungsbeispiele näher erläutert.

[0031] Dazu wurde an verschiedenen feuerfesten Werkstoffen ein dynamischer Verschlackungstest (drip slag test) gemäß ASTM-Standard C 768 für Steine aus der Nichteisenmetall-Industrie durchgeführt. Die Schlacke hatte folgende Zusammensetzung [in M-%] (Bestim-

mung nach oxidierender Glühung):

SiO_2 :	23
Fe_2O_3 :	43
SO_3 :	9
CuO :	13
PbO :	3
ZnO :	5
Al_2O_3 :	1
Sonstige	3
	100

[0032] Folgende, bei 1.650°C gebrannte Probenkörper wurden bei einer Versuchstemperatur von 1.480°C an Luft untersucht (Angaben der Korngrößen beziehen sich auf den Versatz):

Beispiel 1: 100 Masse-% Sintermagnesia ($\leq 6 \text{ mm}$)

Beispiel 2: 93 Masse-% Sintermagnesia ($\leq 6 \text{ mm}$), 7 Masse-% feinteilige ($100 \mu\text{m}$) MgO -Suspension, 1 Masse-% MoSi_2 (als Pulver $< 100 \mu\text{m}$)

Beispiel 3: 100 Masse-% Magnesia-Chromit

Beispiel 4: 99,7 Masse-% Magnesia-Chromit, 0,3 Masse-% FeMo ($< 100 \mu\text{m}$)

[0033] Der erwähnte Verschlackungstest erbrachte folgende Verschleißvolumina:

Beispiel 1: 65 cm^3

Beispiel 2: 24 cm^3

Beispiel 3: 37 cm^3

Beispiel 4: $2,2 \text{ cm}^3$

[0034] Die Ergebnisse des Verschleißversuches belegen, dass erfindungsgemäße Produkte unter Verwendung der genannten Zusatzmittel beziehungsweise mit den genannten korrosionshemmenden Phasen ein deutlich geringeres Verschleißvolumen aufweisen. Im Fall des Beispiels 4 ist das Verschleißvolumen so gering, dass der entsprechende Stein als nahezu korrosionsresistent gegenüber der aufgetropften fayalitischen Schlacke gelten kann.

[0035] Aus den Gruppen der Zusatzmittel (für den Versatz) beziehungsweise Elementen und Verbindungen (im fertigen Produkt) können einzelne oder Untergruppen ausgeschlossen werden.

Patentansprüche

Gruppe: Tonerde, Korund, ZrO_2 , Zirkonsilikat, Mullit, TiO_2 stammt.

1. Feuerfestes keramisches Produkt, das
 - a) ≥ 93 Masse-% mindestens einer refraktären Grundkomponente und 5
 - b) ≤ 7 Masse-% mindestens einer korrosionshemmenden Komponente aus der Gruppe:
 - b1) Verbindungen von Übergangsmetallen untereinander 10
 - b2) oxidische Verbindungen von Übergangsmetallen
 - b3) Verbindungen der Übergangsmetalle mit Ca, Ba, Sr 15

enthält.
2. Produkt nach Anspruch 1, bei dem der Anteil der korrosionshemmenden Komponente ≤ 5 Masse-% beträgt. 20
3. Produkt nach Anspruch 1, bei dem der Anteil der korrosionshemmenden Komponente ≤ 3 Masse-% beträgt. 25
4. Produkt nach Anspruch 1, bei dem der Anteil der korrosionshemmenden Komponente ≤ 2 Masse-% beträgt. 30
5. Produkt nach Anspruch 1, bei dem der Anteil der korrosionshemmenden Komponente ≤ 1 Masse-% beträgt.
6. Produkt nach Anspruch 1, bei dem der Anteil der korrosionshemmenden Komponente $\leq 0,5$ Masse-% beträgt. 35
7. Produkt nach Anspruch 1, mit mindestens einer korrosionshemmenden Komponente aus der Gruppe: Ca-, Ba-, Sr-Molybdat, -Wolframat, -Niobat, -Tantalat. 40
8. Produkt nach Anspruch 1, bei dem mindestens eine refraktäre Grundkomponente eine basische Grundkomponente ist. 45
9. Produkt nach Anspruch 8, bei dem die basische Grundkomponente aus der Gruppe: Sintermagnesia, Schmelzmagnesia, Magnesia-Chromit, XY_2O_4 -Spinell, Dolomitsinter stammt. 50
10. Produkt nach Anspruch 1, bei dem mindestens eine refraktäre Grundkomponente eine nicht-basische Grundkomponente ist. 55
11. Produkt nach Anspruch 10, bei dem die nicht-basische Grundkomponente zumindest anteilig aus der

12. Produkt nach Anspruch 1, dessen korrosionshemmende Komponente(n) keine nicht-oxidischen Verbindungen von Zr, Ti, Cr, Hf, Fe und keine Verbindungen dieser Elemente mit Ca enthält (enthalten).
13. Produkt nach Anspruch 1 mit einem Verschleißvolumen nach ASTM-C 768 von $< 50 \text{ cm}^3$.
14. Produkt nach Anspruch 1 mit einem Verschleißvolumen nach ASTM-C 768 von $< 30 \text{ cm}^3$.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 08 01 0086

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	JP 2002 316868 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 31. Oktober 2002 (2002-10-31) * Zusammenfassung *	1-6,8,9, 12-14	INV. C04B35/043 C04B35/047 C04B35/12 C04B35/482
X	JP 2001 261431 A (CHUBU ELECTRIC POWER; MINO CERAMIC CO LTD) 26. September 2001 (2001-09-26) * Zusammenfassung *	1-6, 12-14	
X	JP 07 291716 A (NIPPON STEEL CORP) 7. November 1995 (1995-11-07) * Zusammenfassung *	1-6,8,9, 12-14	
X	DATABASE WPI Week 197649 Thomson Scientific, London, GB; AN 1976-91230X XP002495515 -& JP 51 119012 A (TOSHIBA MONOFRAK KK) 19. Oktober 1976 (1976-10-19) * Zusammenfassung *	1-8, 12-14	
X	DATABASE WPI Week 197924 Thomson Scientific, London, GB; AN 1979-44747B XP002495516 -& JP 54 055012 A (TOSHIBA CERAMICS CO) 1. Mai 1979 (1979-05-01) * Zusammenfassung *	1-5,8, 12-14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C04B
X	DATABASE WPI Week 198718 Thomson Scientific, London, GB; AN 1987-127022 XP002495517 -& JP 62 070258 A (NGK SPARK PLUG CO LTD) 31. März 1987 (1987-03-31) * Zusammenfassung *	1-5,8, 12-14	
		-/--	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 12. September 2008	Prüfer Munro, Brian
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 08 01 0086

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 0 438 313 A (UBE INDUSTRIES [JP]) 24. Juli 1991 (1991-07-24) * Anspruch 1; Beispiele 1,3; Tabelle 1 *	1-6,8,9, 12-14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
X	JP 07 247160 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 26. September 1995 (1995-09-26) * Zusammenfassung *	1-3,8,9, 12-14	
X	US 5 219 807 A (PAVLICA STANLEY R [US] ET AL) 15. Juni 1993 (1993-06-15) das ganze Dokument, siehe Tabelle 1 und die Ansprüche	1-6,8,9, 12-14	
X	JP 05 043306 A (KUROSAKI REFRACTORIES CO; KAWASAKI STEEL CO) 23. Februar 1993 (1993-02-23) * Zusammenfassung *	1-6,8,9, 12-14	
X	US 5 296 422 A (BURKHART ANDREW M [US]) 22. März 1994 (1994-03-22) * das ganze Dokument *	1-6,8-14	
X	US 6 482 760 B1 (BUCHEBNER GERALD [AT] ET AL) 19. November 2002 (2002-11-19) * Spalte 2, Zeile 10 - Zeile 21 *	1-6,8,9, 12-14	
X	US 5 104 833 A (MATSUMOTO OSAMI [JP] ET AL) 14. April 1992 (1992-04-14) * Spalte 4, Zeile 45 - Zeile 51; Beispiel 4; Tabelle 1 *	1,2,8-14	
X	US 5 322 827 A (MICHAEL DAVID J [US] ET AL) 21. Juni 1994 (1994-06-21) * Tabelle 1 *	1-6,8,9, 12-14	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 12. September 2008	Prüfer Munro, Brian
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 08 01 0086

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

12-09-2008

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2002316868 A	31-10-2002	JP 3723093 B2	07-12-2005
JP 2001261431 A	26-09-2001	KEINE	
JP 7291716 A	07-11-1995	KEINE	
JP 51119012 A	19-10-1976	JP 1190021 C	13-02-1984
		JP 58020904 B	26-04-1983
JP 54055012 A	01-05-1979	JP 1319316 C	29-05-1986
		JP 60042184 B	20-09-1985
JP 62070258 A	31-03-1987	JP 1740473 C	15-03-1993
		JP 4024306 B	24-04-1992
EP 0438313 A	24-07-1991	JP 3047079 B2	29-05-2000
		JP 5330903 A	14-12-1993
		US 5158915 A	27-10-1992
JP 7247160 A	26-09-1995	KEINE	
US 5219807 A	15-06-1993	KEINE	
JP 5043306 A	23-02-1993	KEINE	
US 5296422 A	22-03-1994	KEINE	
US 6482760 B1	19-11-2002	AU 1386000 A	19-06-2000
		BR 9908707 A	05-12-2000
		CA 2317009 A1	08-06-2000
		WO 0032536 A1	08-06-2000
		EP 1051369 A1	15-11-2000
US 5104833 A	14-04-1992	KEINE	
US 5322827 A	21-06-1994	CA 2063357 A1	28-12-1992
		DE 69209171 D1	25-04-1996
		DE 69209171 T2	25-07-1996
		EP 0521679 A1	07-01-1993
		MX 9201865 A1	01-12-1992

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82